



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 15. Dezember 1956

Klasse 36o

Prof. Dr. Herbert Köbel, Moers, und Dipl. Chem. Dr. Friedrich Engelhardt,
Homburg/Niederrhein (Deutschland), sind als Erfinder genannt worden

HAUPTPATENT

Rheinpreussen Aktiengesellschaft für Bergbau und Chemie,
Homburg/Niederrhein (Deutschland)

Gesuch eingereicht: 14. Juli 1952, 18 Uhr — Patent eingetragen: 31. Oktober 1956
(Prioritäten: Deutschland, 4. und 27. September 1951)



Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserdampf

Es ist bereits bekannt, Kohlenoxyd mit Wasserstoff an hierfür geeigneten Hydrierungs-Katalysatoren zu Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen umzusetzen. Als Katalysatoren sind Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems der Elemente wie Kobalt, Eisen, Nickel, Ruthenium vorgeschlagen worden, die auf Trägerstoffen aufgebracht sein können. Ferner ist es bekannt, daß den genannten Hydrierungskatalysatoren Aktivatoren zugesetzt werden können.

Ferner wurde auch schon vorgeschlagen, Kohlenoxyd mit Wasserdampf umzusetzen an oxydischen Katalysatoren mit einem Gehalt an Metallen der Gruppe 8, wobei Temperaturen von etwa 400° C und Drucke von einigen hundert Atmosphären angewandt werden. Als wesentlich wird erachtet, bei der Durchführung der Reaktion Wasserdampf in ausreichender Menge zu verwenden, damit eine Reduktion der als Katalysator angewandten Metalloxyde durch die Gaskomponenten verhindert wird. Praktisch befriedigende Ergebnisse konnten unter den genannten Reaktionsbedingungen nicht erreicht werden, weil das zugeführte CO zum größten Teil in Ruß unter gleichzeitiger Bildung von Methan umgewandelt wurde. Außerdem verliert der oxydische Katalysator sehr rasch die ursprüngliche Aktivität. Durch die französische Patentschrift

Nr. 651167 ist ferner bekannt, Kohlenoxyd mit Wasserdampf an oxydischen Katalysatoren bei erhöhten Temperaturen und gewöhnlichem oder erhöhtem Druck zu Kohlenwasserstoffen bzw. sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, wie Alkoholen, Carbonsäuren, Ester, Äther, Aldehyden, Ketonen umzusetzen. Bei diesem Verfahren werden die Katalysatoren einer Oxydation bzw. einer Hydratation unterworfen, um Metalloxyde bzw. Oxyhydrate zu erhalten, die unter den Arbeitsbedingungen der anschließenden Synthese stabil sind.

Es ist auch schon vorgeschlagen worden, zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen ein Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisch, das auf 1 Volumteil Wasserdampf mindestens 2 Volumteile Kohlenoxyd enthält, bei Temperaturen zwischen 150 und 350° C und einem Arbeitsdruck von höchstens 100 atü über einen mindestens ein Metall der Gruppe 8 des periodischen Systems enthaltenden Katalysator zu leiten, der zuvor bei Temperaturen von 150 bis 350° durch Behandlung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff aktiviert wurde.

Gegenstand des vorliegenden Patentbesitzes ist ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Umsatz von Kohlenoxyd und Wasserdampf an einem mindestens ein Metall der Gruppe 8 des periodischen Systems

enthaltenden Katalysator, der zuvor bei Temperaturen von 150—350° C durch Behandlung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff aktiviert wurde, bei Temperaturen zwischen 150 und 350° C und einem Arbeitsdruck von höchstens 100 atü, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisch verwendet wird, welches auf 1 Volumteil Wasserdampf 3 Volumteile Kohlenoxyd enthält.

Die Erfindung sei durch das nachfolgende Beispiel näher erläutert:

Beispiel

Der verwendete Katalysator ist ein mit Kaliumcarbonat alkalisierter Fe-Cu-Kieselgur-Katalysator, der auf 100 Gewichtsteile Eisen 10 Teile Magnesium, 10 Teile Kupfer, 60 Teile Kieselgur und 2 Teile K_2CO_3 enthält. Zu seiner Herstellung wird eine 5 Gewichtsprozent Eisen enthaltende wässrige Lösung von $Fe(NO_3)_3$, $Mg(NO_3)_2$ und $Cu(NO_3)_2$ nach Zugabe von 60 Teilen Kieselgur in der Siedehitze mit der stöchiometrischen Menge Natriumcarbonat in wässriger Lösung gefällt. Das Fällungsgemisch wird kurz aufgekocht, filtriert und der Niederschlag mit der 70—90fachen Menge siedenden Wassers, bezogen auf die Eisenmenge, gewaschen. Anschließend wird der Rückstand mit wenig Wasser angepasst, mit einer wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat (2 Gew.-Teile K_2CO_3 auf 100 Gew.-Teile Fe) gut gemischt und bei 110° C getrocknet.

Vor der Inbetriebnahme muß der Katalysator in den aktiven Zustand übergeführt werden. Zu diesem Zweck wird bei einer Temperatur von 270° C über den Katalysator während 24 Stunden bei Normaldruck ein CO-H₂-Gemisch, das auf 1 Volumteil CO 2 Volumteile H₂ enthält, mit der Raumgeschwindigkeit 100, d. h. 100 Normalkubikmeter CO-H₂-Gemisch pro h und m³ Katalysatorraum geleitet.

Über den so vorbehandelten Katalysator wird bei einem Druck von 10 at ein Wasserdampf-Kohlenoxyd-Gemisch im Verhältnis 1 : 3 und zu Vergleichszwecken ein solches Gemisch im Verhältnis 1 : 1,15 geleitet. Die Tem-

peratur beträgt 230°, die Raumgeschwindigkeit = 100, das heißt 100 m³ H₂O-CO-Gemisch pro Stunde je m³ Katalysatorvolumen.

In der folgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse gegenübergestellt:

H ₂ O : CO im Synthesegemisch	Vol. % CO-Umsatz	Ausbeute g KW-stoffe pro Ncbm CO
1 : 3	94,5	185,3
1 : 1,15	93,5	95,1

Bei etwa gleichem CO-Umsatz und vollständiger H₂O/CO-Aufarbeitung fällt die Kohlenwasserstoffausbeute von 185 g auf 95 g, wenn man das H₂O/CO-Verhältnis des Anfangsgasgemisches von 1 : 3 auf 1 : 1,15 erhöht.

Der Einfluß des Volumverhältnisses der beiden Bestandteile des Kohlenoxyd-Wasserdampfgemisches auf seine Oxydationswirkung wurde an Hand eines trägerstofffreien reduzierten Fe-Cu-Alkali-Katalysators untersucht. Der verwendete Fe-Cu-Katalysator ist frei von Trägerstoffen und enthält auf 100 Gew.-Teile Eisen, 0,1 Gew.-Teil Kupfer und 0,25 Gew.-Teile Kaliumcarbonat. Zu seiner Herstellung wird eine 5 Gewichtsprozent Fe enthaltende wässrige Lösung von $Fe(NO_3)_3$ und $Cu(NO_3)_2$ in der Siedehitze mit der stöchiometrischen Menge Natriumcarbonat in wässriger Lösung gefällt. Das Fällungsgemisch wird kurzzeitig aufgekocht (einige Minuten), filtriert und der Niederschlag mit der 70. bis 90fachen Menge siedenden Wassers (bezogen auf die Eisenmenge) gewaschen. Anschließend wird der Rückstand mit wenig Wasser angepasst, mit einer wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat (0,25 Gewichtsteile K_2CO_3 auf 100 Gewichtsteile Fe) gut gemischt und bei 110° C getrocknet.

Zwecks Überführung des Katalysators in den aktiven Zustand wird bei normalem Druck und einer Temperatur von 270° über ihn während 24 Stunden CO mit der Raumgeschwindigkeit von 100 und anschließend bei gleicher Temperatur und Raumgeschwindigkeit und bei normalem Druck während ebenfalls 24 Stunden Wasserstoff geleitet. Der

Reduktionsgrad des Katalysators, das heißt sein Gehalt an metallischem Eisen, bezogen auf das Gesamteisen, in Abhängigkeit von Wasserdampf-Kohlenoxyd-Verhältnis des Ausgangsgemisches wurde jeweils nach einer Betriebszeit von 70 Stunden bei 285° und einer Raumgeschwindigkeit von 100 bestimmt. Der Reduktionsgrad des Katalysators wurde als ein Maß für seine Aktivität angesehen. Ein Absinken des Reduktionsgrades zeigt eine Oxydation an, die mit einer Verminderung der Aktivität parallel geht, da die Kohlenoxyd-Aktivierung in diesem Falle nur an Verbindungen mit Metalleharakter vor sich geht. Diese Versuche ergeben, daß bei einem Wasserdampf-Kohlenoxyd-Verhältnis von 3:3 der Reduktionsgrad des Katalysators von ursprünglich 73 auf 8% abgefallen war. Noch bei einem Verhältnis $H_2O/CO = 1,75:3$ ist eine merkbare Oxydation festzustellen; der Reduktionsgrad ist auf 64% gefallen.

Die zur Reaktion mit Kohlenoxyd erforderliche Menge Wasser kann in flüssiger Form in den Reaktionsraum eingespritzt werden. Die Einspritzung der zur Reaktion mit Kohlenoxyd erforderlichen Menge flüssigen Wassers in den Reaktionsraum kann sowohl auf einmal als auch dosiert an verschiedenen Stellen des Reaktionsraumes erfolgen. Sie ist bedingt von den jeweils vorgesehenen Betriebsverhältnissen.

Die Synthese kann in einer oder mehreren Stufen erfolgen, aber auch unter Kreislaufführung der Synthesegase. Die Synthese kann an fest angeordneten Katalysatoren, aber auch

in flüssiger Phase unter Verwendung eines geeigneten flüssigen Mediums durchgeführt werden, wobei als flüssiges Medium, z. B. Syntheseprodukte von geeigneter Siedelage verwendet werden. Es ist ferner möglich, die Katalysatoren in fein gepulvertem Zustand anzuwenden und diese im Reaktionsraum durch den Gasstrom des eingeleiteten Synthesegemisches in der Schwebe zu halten.

PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Umsatz von Kohlenoxyd und Wasserdampf an einem mindestens ein Metall der Gruppe 8 des periodischen Systems enthaltenden Katalysator, der zuvor bei Temperaturen von 150—350° C durch Behandlung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff aktiviert wurde, bei Temperaturen zwischen 150 und 350° C und einem Arbeitsdruck von höchstens 100 atü, dadurch gekennzeichnet, daß ein Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisch verwendet wird, welches auf 1 Volumteil Wasserdampf 3 Volumteile Kohlenoxyd enthält.

UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man das Wasser in flüssiger Form in den Reaktionsraum einbringt.

2. Verfahren nach Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wassermenge dem Reaktionsraum an verschiedenen Stellen zuführt.

Rheinpreussen Aktiengesellschaft
für Bergbau und Chemie
Vertreter: Dr. H. Scheidegger, Zürich